

STUDIUM PLAZMOVĚ NANESENÉ VRSTVY $ZrSiO_4$
POMOCÍ TRANSMISNÍ ELEKTRONOVÉ MIKROSKOPIE

PAVEL RAUS, PAVEL CHRÁSKA

Ústav fyziky plazmatu ČSAV, Pod vodárenskou věží 4, 182 11 Praha 8

Došlo 7. 10. 1988

TEM ukázala, že rychlost tuhnutí plazmově nanesené vrstvy se mění v širokých mezích (i uvnitř jedné ztuhlé kapky, tzv. rozstříku) v závislosti na lokálních podmínkách odvodu tepla. Výsledkem různých mechanismů odvodu tepla je několik typů mikrostruktur složených z amorfního SiO_2 a z mikrokryсталických a kryсталických oblastí všech tří modifikací ZrO_2 . V mikrokryсталické podobě (velikost krystalů řádově 10—100 nm) se nevyskytuje monoklinická fáze ZrO_2 .

ÚVOD

Plazmově nanášené nástřiky nalézají dnes široké uplatnění v řadě odvětví — od vytváření tepelných bariér přes ochranné antikorozi povlaky po tvorbu povlaků se speciálními vlastnostmi (tvrdost; korozní odolnost) — viz např. [1 — 3], a je proto třeba intenzivně studovat jednotlivé dílčí procesy a mechanismy, které se uplatňují při jejich vytváření. Jednou z důležitých a stále otevřených otázek je tvorba amorfních nebo mikrokryсталických (řádově 0,01 až 0,1 μm) fází v nástřiku, které díky svým výhodným vlastnostem by mohly do značné míry ovlivnit výsledné užité vlastnosti povlaků.

Vznik amorfních fází v případě plazmových nástřiků podporuje především přímý odvod tepla z málohmotných částic nástřikového materiálu do hmotné podložky. Lze očekávat, že v určitých oblastech nástřiku bude dosaženo kritických hodnot rychlosti ochlazování, nutných pro tvorbu amorfních fází — pro SiO_2 je to 1—10 Ks^{-1} , pro ZrO_2 10⁴—10⁵ Ks^{-1} [4]. V případě vrstev vytvářených z nástřikového materiálu $ZrSiO_4$ vznikají navíc v nástřiku dvě základní fáze — ZrO_2 a SiO_2 [5], přičemž zvláště oxid křemičitý je silně náchylný k vytváření skelné fáze [6, 7]. Amorfni fáze v plazmově nanesených vrstvách AlNi, TiO₂ a $ZrSiO_4$ byla již detekována elektronovou difrakcí v námi provedených orientačních studiích [8] a její přítomnost dokumentují i další autoři, např. [9].

Naproti těmto skutečnostem, které vznik amorfni fáze podporují, stojí na druhé straně alespoň dva nepříznivé faktory dané podstatou použité technologie: 1. ne všechny částice nanášeného materiálu jsou plně nataveny. 2. Značná porozita nástřiků, vytvářených za atmosférického tlaku, výrazně mění podmínky přestupu tepla. V této souvislosti je důležité zjištění, že první vrstva nástřiku obvykle obsahuje minimální množství nenatavených částic; McPherson [10] ukazuje na velkou pravděpodobnost odrazu těchto částic od povrchu podložky. Rychlost přestupu tepla z prvních, dobře natavených částic, dopadlých na podložku, bude pak představovat zřejmě limitní hodnotu pro daný systém nástřik/podložka. U dalších vrstev bude přestup tepla omezen jednak porozitou, jednak případnými nedokonalé roztavenými částicemi zachycenými v předchozí vrstvě a popř. i menší tepelnou vodivostí předchozích vrstev ve srovnání s podložkou (především u keramických materiálů zirkonového typu na kovové podložce). Z tohoto hlediska nejpravděpodobnějším místem výskytu amorfni fáze bude první vrstva naneseného materiálu.

Mikrostruktura plazmově nanesených povlaků byla již předmětem studia řady autorů, např. [11—14]. První vrstvu nástřiku podrobně popisují Safai a Herman [15] s těmito závěry:

1. Mikrostruktura jednoho rozstřiku v první vrstvě je tvořena v případě kovů válcovými zrny a menšími protáhlými zrny, vzniklými procesem nukleace a růstu, v případě oxidických nástřiků.

2. Se vzrůstající vzdáleností od podkladu do objemu nástřiku se protáhlý tvar mění v nepravidelný tvar s náhodnou orientací.

3. Ideální tvar rozstřiku v první vrstvě se skládá z jádra a okraje, přičemž se předpokládá, že a) teplo z jádra je odvedeno přímo do podkladu; b) teplo z okraje přestupuje přes již ztuhlé jádro a ne přímo přes rozhraní okraj rozstřiku/podložka. Tyto závěry ukazují, že se liší mechanismy odvodu tepla a tuhnutí první a dalších nastříkaných vrstev.

Studium první vrstvy nástřiku je konečně důležité i s ohledem na soudržnost nástřiku s podložkou. Předložená práce představuje první výsledky podrobného studia první a několika následujících vrstev v nástřiku $ZrSiO_4$. Jsou uvedeny výsledky transmisní elektronové mikroskopie tenké fólie z příčného řezu plazmově nanesená vrstva/podložka. Předmětem sledování byl výskyt amorfní fáze, popis mikrostruktury a z něj odvozené některé úvahy o způsobu odvodu tepla při tuhnutí.

EXPERIMENTÁLNÍ ÚDAJE

Vrstva $ZrSiO_4$ byla nanášena vodou stabilizovaným plazmovým hořákem PAL 160-2 o výkonu 160 kW (500 A, 320 V) za atmosférického tlaku na nízkouhlikovou ocel ČSN 11373, která byla předtím otryskána korundem. Tloušťka ocelového plechu byla 1,09 mm. Tloušťka nanesené vrstvy se pohybovala okolo 280 μ m.

Z destičky s nastříkanou vrstvou byly odděleny dva vzorky o rozměrech 5×7 mm, které byly přiloženy nastříkanými vrstvami k sobě, slepeny a pořízen výbrus. Z výbrusu pak byla iontovým bombardováním, postupem popsáním v [16], připravena tenká fólie pro transmisní elektronovou mikroskopii. Fázové složení nástřiku bylo kontrolováno pomocí rentgenové difrakce na difraktometru Siemens D-500.

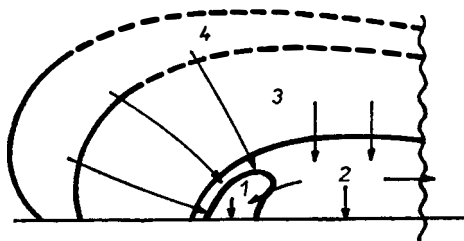
VÝSLEDKY

Na obrázku 1, 3 a 5 jsou typické snímky jemnozrné mikrostruktury plazmově naneseného nástřiku z výchozího prášku $ZrSiO_4$. Jedná se o části jednotlivých kapek, které budeme dále nazývat „rozstřík“ (v anglické literatuře „splat“). Rozstřík na obr. 1 je z první vrstvy dopadlé na podložku; obr. 3 zachycuje rozstřík z další vrstvy, dopadlé již na předchozí vrstvu nástřiku.

Z obrázku 1 je zřejmé, že velikost zrn v nastříkaném materiálu ani jejich tvar není homogenní v celém objemu nástřiku, ale systematicky se mění. Nejmenější jsou zrna na rozhraní rozstřík/podložka, která směrem do rozstřiku výrazně rostou. Současně se mění i jejich morfologie — zrna se postupně protahují ve směru zhruba kolmém na rozhraní s podložkou.

Mikrostrukturní typy, rozlišené na obr. 1, jsou na schematické obrázku 2 označeny čísly 1—4. V oblasti 1 jsou zrna velice malá, spíše rovnoosá s poměrně rovnoměrnou velikostí v rozmezí 25—50 nm. Zrna v oblasti 2 jsou již zhruba dvakrát

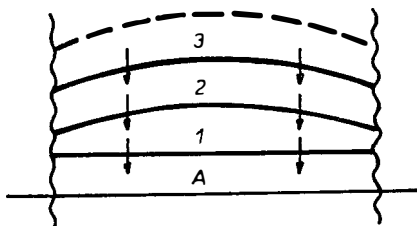
větší (50—100 nm) a některá jsou mírně protáhlá. V oblasti 3 je možno rozlišit dva typy mikrostruktury: na levé straně to jsou nerovnoosá zrna (50—75 nm krát 100—150 nm) uspořádaná do pásů, které přednostně míří k oblasti 1. Tyto pásy



Obr. 2. Schematické znázornění různých strukturálních oblastí a pravděpodobných směrů odvodu tepla z rozstříku na obr. 1 (význam číselného značení viz text).

jsou od sebe odděleny pásy jiné fáze, širokými několik desítek nm. Na pravé straně snímku jsou to zrna o podobné velikosti (100—150 krát 150 nm), která však nejsou tak zřetelně uspořádána do pásů. Konečně zcela vlevo je oblast 4, která představuje poměrně velký útvar podél okraje rozstříku bez zřetelně rozeznatelných hranic jednotlivých zrn.

Rozstřík na obr. 1 lze označit jako nesymetrický, zatímco na obr. 3 je dokumentován jiný typ rozstříku, který je symetrický podél osy kolmé na rozhraní. Kromě oblastí s měnící se velikostí zrn, podobných jako v předchozím případě, je nejbližše podkladu souvislá oblast, v níž nebyly při použití zvětšení pozorovatelné hranice zrn. Na schematickém obrázku tohoto rozstříku (obr. 4) je označena jako



Obr. 4. Schematické znázornění různých strukturálních oblastí a pravděpodobných směrů odvodu tepla z rozstříku na obr. 3 (význam číselného značení viz text).

oblast A. Teprve na ni navazují další oblasti 1 až 3 s postupně se zvětšující velikostí zrn (25krát 50 nm až cca 150krát 200 nm). Na elektronovém difraktogramu příslušném k tomuto rozstříku jsou především polykrystalické kroužky od jemnozrnné krystalické struktury s nevýraznými difúzními kroužky od amorfni struktury. To znamená, že i oblast A je tvořena pravděpodobně jemnozrnnou krystalickou strukturou.

Konečně poslední pozorovaný typ mikrostruktury rozstříků je dokumentován na obr. 5. V amorfni matrici jedné fáze jsou zde různě pootočené nepatrné krystalické oblasti. Difrakční polykrystalické kroužky jsou téměř spojité (obr. 5b), což naznačuje, že jednotlivé zkrystalizované oblasti jsou velice malé. Celá mikrostruk-

tura a příslušný difraktogram připomíná mikrostrukturu žíhaných amorfních kovových skel se začínající krystalizací [17].

Fázové složení jednotlivých vzorků bylo určováno z příslušných elektronových difraktogramů a fázové složení celé nástříkané vrstvy, jejíž části bylo použito pro přípravu fólie pro TEM, bylo kontrolováno pomocí rentgenové fázové analýzy. V rozstřících studovaných TEM nebyla nikde detekována monokrystalická modifikace ZrO_2 a rozlišení mezi kubickou a tetragonální formou se vždy jednoznačně nepodařilo. To platí jak pro případ obr. 3b, tak pro obr. 5b. Na difraktogramu 1b ze struktury na obr. 1a byly zřetelně zachyceny difúzní kroužky od amorfni fáze a několik bodů od krystalické fáze. Ačkoliv se je nepodařilo jednoznačně určit, je zcela zřejmé, že se nejedná o krystalizaci amorfni fáze, ale o krystaly fáze jiné, protože žádný z bodů na difraktogramu neleží na difúzním kroužku. Rentgenová difrakce z většího objemu nástříku dovolila zachytit všechny přítomné fáze, jejichž objemový podíl byl alespoň 2—3 %. V nástříku byly takto identifikovány všechny tři modifikace ZrO_2 — kubická (k), tetragonální (t) i monoklinická (m), navíc bylo pozorováno spojitě zvýšení pozadí na počátku spektra, které odpovídalo přítomnosti amorfni fáze SiO_2 .

Při popisu získaných mikrostruktur je třeba se konečně zmínit i o řadě pozorovaných mikrotrhlinek. Například jen na obr. 1 jsou šipkami označeny tři. Směr všech tří probíhá kolmo na pásy tvořené po sobě jdoucími protáhlými zrny. Jejich šířka se pohybuje od 10 do 50 nm a délka dosahuje až 1 μm . Trhlinky probíhají téměř výhradně po hranicích mezi jednotlivými zrny. Pokud naproti hranici dvou zrn stojí v následujícím pásu plné zrno, šíření trhlinky se ve všech třech případech zastavilo. Další typ mikrotrhlinky můžeme pozorovat na obr. 3. Směr, kterým probíhá, je na rozdíl od předchozích případů rovnoběžný s osou „rozstříku“.

DISKUSE

Difraktogram na obr. 1b dokumentuje přítomnost amorfni fáze spolu s krystalickou fází. Difrakční obrazec ze struktury na obr. 3 již obsahuje spíše kroužky z diskretních bodů. Typické polykrystalické kroužky a nevýrazné difúzní kroužky jsou zachyceny na difraktogramu 5b. Rychlost tuhnutí se tedy musí pohybovat ve velmi širokém intervalu několika řádů až po kritickou rychlost pro tvorbu amorfni fáze. Je zřejmé, že jedním z faktorů ovlivňujících rychlost ochlazování, je dokonalost styku rozstříku s podložkou — amorfni fáze byla podle předpokladu nalezena především v prvních vrstvách, v blízkosti rozhraní rozstřík/podložka (obr. 1), kde je kontakt s podkladem nejlepší, a tím i odvod tepla nejrychlejší. V rozstříku z další vrstvy nástříku (např. obr. 3) větší množství amorfni fáze nebylo zjištěno. Dalšími faktory ovlivňujícími rychlost ochlazování bude např. i stupeň natažení částic, chemický stav povrchu podložky, teplota podkladu v místě dopadu, rychlost dopadu apod. [18].

Přesto, že se v některých případech nepodařilo experimentálně jednoznačně rozlišit přítomné fáze (především *k* a *t*- ZrO_2) a přiřadit je k jednotlivým strukturálním typům, lze identifikaci fází doplnit pomocí výsledků jiných publikovaných prací.

Chaim et al. [19] po ochlazení $ZrO_2 + 4 \text{ hm. } \% Y_2O_3$ rychlostí $1,6 \times 10^2 \text{ K s}^{-1}$ našli na povrchu vzorků amorfni skelnou fází, pod níž byla větší zrna *k*- ZrO_2 a hlouběji pod povrchem *t*- ZrO_2 . Zrna obou těchto fází byla po hranicích obalena skelnou fází, jejíž množství směrem do objemu vzorku ubývalo. Amorfni fáze po hranicích zrn byla pozorována i u Y-PSZ [20] či u dalších keramických [21] nebo

kovových materiálů [9]. V prvním případě Y-PSZ byla v amorfní formě fáze SiO_2 , v případě keramických materiálů pak různé oxidy. Také v práci [7] byla popsána krystalizace 10 až 30 nm velkých krystalů $t-ZrO_2$ vedle amorfní fáze SiO_2 . Porovnáme-li tyto výsledky se strukturami na obr. 1, 3 a 5, je možno předpokládat, že nejjemnější zrna v oblasti 1 budou $k-ZrO_2$ přecházející do $t-ZrO_2$ s amorfní fází SiO_2 po hranicích zrn. V souladu s tímto závěrem je i skutečnost, že dále od rozhraní (obr. 3) je množství amorfní fáze po hranicích zrn menší — difraktoogram 3b je blíže polykrystalické než amorfní struktúře.

V prvních vrstvách nejlépe podložce nebyla pomocí elektronové difrakce identifikována monokrystalická fáze přesto, že rentgenovou difrakcí byl stanoven značný podíl této fáze v plazmově naneseném nástřiku. Důvod zřejmě leží v různé rychlosti ochlazování — v první vrstvě je tato rychlost vysoká, takže ve struktúře zůstanou „zakaleny“ vysokoteplotní fáze ZrO_2 — kubická a tetragonální o velikosti částic řádově 0,01 μm . Jak ukazuje Kroupa [22], transformace $t-m$ je závislá i na velikosti částic. Částice s průměrem menším, než je kritický ($\sim 0,1-1 \mu m$) zůstanou ve fázi t i při pokojové teplotě. Dále v objemu rozstřiku jsou oblasti s relativně pomalou rychlostí ochlazování, jejímž výsledkem jsou zrna o několik řádů větší než v místech rychlého odvodu tepla a podmínky pro transformaci $t-m$ jsou příznivé. V celém objemu vrstvy pak není překvapující poměrně velký podíl $m-ZrO_2$ fáze.

Souvislost mezi morfologií mikrostruktury a způsobem odvodu tepla při tuhnutí je známa z mnoha případů (např. lité struktury). Získané výsledky ukazují, že podmínky tuhnutí, které rozhodují o velikosti a tvaru zrn při krystalizaci, jsou v různých částech jednoho rozstřiku rozdílné. Předpokládáme, že rozdíly nejsou v procesu nukleace, ale především ve stupni podchlazení, a tedy mechanismu odvodu tepla. Dále předpokládáme, že teplo akumulované v natavené částici není po dopadu na podložku odváděno sáláním ani volnou konvekcí do vzduchu, ale přechází převážně vedením do kovové podložky s výrazně větší tepelnou vodivostí. Za těchto předpokladů mikrostruktura může naznačit pravděpodobný způsob odvodu tepla a postup tuhnutí rozstřiku.

Po dotyku natavené částice s podložkou pravděpodobně ztuhla velice rychle nejdříve oblast 1 (obr. 2) za vzniku jemných mikrokrystalických zrn. Pak následovalo tuhnutí a krystalizace zrn v oblasti 2. Z typu mikrostruktury je možno předpokládat, že teplo bylo do podložky odváděno částečně přímo přes rozhraní a částečně přes již ztuhlou oblast 1, a tedy celkově o něco pomaleji než z první oblasti, čemuž odpovídá i větší velikost zrn. Z oblasti 3 proběhl odvod tepla především přes již zkrystalizovanou oblast 1 a tenkou vrstvou oblasti 2, jak naznačuje přednostní orientace pásů zrn [23]. Odvod tepla kolmo na tyto pásy přímo k rozhraní byl zřejmě zanedbatelný. Přesto je rychlost tuhnutí v této oblasti ještě poměrně značná, jak lze usoudit z velikosti zrn. Druhá skupina zrn v oblasti 3 (vpravo) vznikala za odvodu tepla přes celou oblast 2, a tedy s menším podchlazením. Oblast 4 chladne již poměrně velice pomalu, protože teplo je odváděno přes již ztuhlé části rozstřiku s výrazně menší tepelnou vodivostí, a proto vznikají řádově větší zrna než v ostatních oblastech rozstřiku. Podle rozdělení Safai a Hermana [15] by mikrostruktura na obr. 1 byla částí okraje rozstřiku a teplo by mělo být odváděno pouze přes jádro. Z uspořádání mikrostruktury je však zřejmé, že se i v tomto okraji vytvořil „most“, přes který je teplo lokálně odváděno do podložky, zbytek okraje rozstřiku pak tuhne odvodem tepla přes tuto již lokálně ztuhlou oblast a ne pouze přes jádro rozstřiku. Výsledkem je nesymetrická struktura s výskytem jak amorfní, tak mikrokrystalické i krystalické fáze.

Na obr. 3 je naproti tomu zachycena mikrostruktura symetrická, která je typická pro jádro rozstříku. Protože jde o rozstřík ve vrstvě dále od podkladu, teplo bylo odváděno do vrstvy tvořené již dříve dopadlymi rozstříky, tzn. materiálu s výrazně nižší tepelnou vodivostí. Tuhnutí je sice rovnoměrné, ale pomalejší a vzniká převážně mikrokystalická struktura.

Konečně obr. 5 připomíná výsledky Heuera [24] citované Kroupou [22], kdy částečně stabilizovaný ZrO_2 byl zpočátku rychle ochlazen a poté určitou dobu žíhán u spodní hranice dvoufázové oblasti $k + t$. Výsledkem byla velká zrna fáze k s malými precipitáty fáze t výjimečně m . Analogicky je možno předpokládat, že po počátečním rychlém ochlazení rozstříku z obr. 5 je další ochlazování zpomaleno novou vrstvou teplejšího nástřiku a při zvýšené teplotě z matrice velkého zrna precipitují velice jemné krystalky druhé fáze, přičemž z mezivinných vzdáleností na difraktogramu nebylo možno rozlišit mezi kubickou a tetragonální fází.

Přítomnost trhlinek v ZrO_2 keramice byla pozorována mnoha autory a je popisována objemovým změnám při transformaci t na m fázi [22, 25, 26]. Původ námi pozorovaných trhlinek je nejasný. Pokud by byly důsledkem fázové transformace, musela by být elektronovou difrakcí detekována m fáze, avšak ta ve sledovaných vzorcích nebyla zjištěna. Zajímavá je i skutečnost, že všechny viditelné mikrotrhlínky probíhají interkystalicky, zatímco v uvedeném literatuře se předpokládá i transkrystalické šíření. Otázkou proto je, zda tyto trhlínky nevznikly spíše při manipulaci s tenkou fólií.

ZÁVĚRY

Transmisní elektronová mikroskopie tenké fólie, připravené z příčného řezu nástřiku $ZrSiO_4$ na ocelové podložce, přinesla tyto poznatky:

- ve fólii byly nalezeny oblasti amorfní, mikrokystalické i krystalické struktury, což znamená, že rychlosti tuhnutí i uvnitř jedné kapky — rozstříku se mění v širokých mezích především v závislosti na lokálních podmínkách odvodu tepla, které jsou značně složitě;
- největší podíl amorfní struktury byl zjištěn v rozstříku z první vrstvy na podložce; díky dokonalému rozhraní rozstřík/podložka a vysoké tepelné vodivosti podložky zde rychlost ochlazování dosáhla potřebné kritické hodnoty;
- mikrokystalické oblasti s velikostí krystalitů řádově v 10 až 100 nm byly zjištěny i v rozstřících z další vrstvy nástřiku;
- poměry při chladnutí jednoho rozstříku v první vrstvě jsou složitější, než doposud předpokládala teorie o odvodu tepla pouze přes jádro rozstříku. Mostů s přímým odvodem tepla se může vytvořit více a jejich počet je závislý na lokálních podmínkách přestupu tepla a na velikosti styčné plochy rozstřík/podložka;
- $ZrSiO_4$ se při nástřiku rozkládá na skelnou složku SiO_2 a ZrO_2 , který se objevuje ve všech třech krystalických modifikacích; monokrystalická fáze ZrO_2 však nebyla zjištěna v mikrostruktuře první vrstvy; SiO_2 je pravděpodobně uložen na hranicích zrn ZrO_2 .

Poděkování

Autoři děkují Ing. J. Vávrovi, CSc., z EÚ CEFV SAV Bratislava za přípravu tenké fólie a pomoc při získání výsledků a Ing. J. Dubskému, CSc., z ÚFP ČSAV, za provedení rentgenových analýz.

Literatura

- [1] Nicoll A. R., Demus H., Engel R.: Thin Solid Films, 118, 317 (1984).
- [2] Proceedings "Plasma Processing and Synthesis of Materials", ed. J. Szekely, D. Apelian, North-Holland, Mater. Proceeding, Vol. 30, 1984.
- [3] Bartuška M., Zvěřina K.: Strojirenství, 23, 675 (1973).
- [4] Krauth A., Meyer H.: Berichte Deutsch. Keram. Gesellschaft, 42, 61 (1965).
- [5] Bartuška M., Zvěřina K.: Tonind. Ztg., 97, 175 (1973).
- [6] Mukerji J., Das P. K., Chakraborty D.: Am. Ceram. Soc. Bulletin, 66, 1616 (1987).
- [7] Yoshimura M., Kaneko M., Somiya S.: Journal de Physique, Suppl. an no. 2, 47, C1-473 (1986).
- [8] Raus P.: Ústavní zpráva ÚFP ČSAV, Praha 1986.
- [9] Giessen B. C., Madhava N. M., Murphy R. J., Ray R., Surette J.: Metall. Trans., 8A, 364 (1977).
- [10] Mc Pherson R.: Thin Solid Films, 83, 297 (1981).
- [11] Bartuška M., Zvěřina K.: Acta technica ČSAV, 1, 101 (1975).
- [12] Bolotina N. P., Argunova T. V., Tjunin V. D.: Porošk. metallurgija, 11, 36 (1986).
- [13] Luthra K. L., Hall E. L.: Oxidation of Metals, 26, 385 (1986).
- [14] Borisov J. S., Olikar V. E., Koržik V. N., Kunickij J. A., Kvasjuk A. D., Revo S. L.: Porošk. metallurgija, 11, 22 (1987).
- [15] Safai S., Herman H.: Thin Solid Films, 45, 295 (1977).
- [16] Geszti O., Goszola L., Seyfried E.: Thin Solid Films, 136, 135 (1986).
- [17] Raus P.: nepublikovaná práce, ÚFM ČSAV Praha (1983).
- [18] Apelian D., Paliwal M., Smith R. W., Schilling W. F.: Internat. Metals Reviews, 28, 271 (1983).
- [19] Chain R., Brandon D. G., Heuer A. H.: Acta Metall., 34, 1933 (1986).
- [20] Mecartney M. L.: Journ. Amer. Ceram. Soc., 70, 54 (1987).
- [21] Clarke D. R.: Journ. Amer. Ceram. Soc., 70, 15 (1987).
- [22] Kroupa F.: Čes. čas. fyz. 37A, 552 (1987).
- [23] Pluhař J., Koritta J.: Strojirenské materiály, SNTL, Praha, str. 52 (1966).
- [24] Heuer A. H. in „Science and technology of zirconia I“, Advances in Ceramics 3, Amer. Ceram. Soc., str. 98, Columbus 1981.
- [25] Heuer A. H.: Journ. Amer. Ceram. Soc., 70, 689 (1987).
- [26] Stevens R.: Zirconia Ceramics, Magnesium Electron Ltd., str. 18, Twickenham 1986.

ИЗУЧЕНИЕ ПЛАЗМЕННОГО НАПЫЛЕНИЯ $ZrSiO_4$ С ПОМОЩЬЮ
ТРАНСМИССИОННОЙ ЭЛЕКТРОННОЙ МИКРОСКОПИИ

Павел Раус, Павел Храска

Институт физики плазмы ЧСАН, 182 11 Прага 8

Для напыления порошка $ZrSiO_4$ на стальное основание была использована стабилизированная водой плазменная установка PAL 160-2, которая работает при атмосферном давлении. Общая толщина покрытия, которое состоит из нескольких слоев напыленных частиц порошка (= затвердевших капель, разбрызгов) была около 280 μm . Из поперечного сечения системы напыление/основание с использованием прибора и метода, описанного в [16], была приготовлена тонкая фольга для ТЕМ. Фазовый состав полного слоя определен рентгенографической дифракцией.

Разбрызг из первого слоя на основании (рис. 1) можно разделить на несколько структурных типов (рис. 2): микрокристаллические области ZrO_2 с маленькими зернами 25—50 нм (1) и большими зернами 50—100 нм (2); зерна ZrO_2 , упорядоченные в полосы, отделенные стекловой фазой (3), и на несколько порядков больший кристаллический остаток разбрызга (4). Тип структуры зависит от скорости охлаждения, которая в свою очередь сильно зависит от качества разграничения разбрызг/основание, от которого зависит механизм отвода тепла.

Существование аморфной фазы подтверждено с помощью электронной дифракции, и эта фаза была рентгеновской дифракцией опознана как SiO_2 . Ее наибольшее количество находится в первом напыленном слое. Принципиально подобные структурные области, как на рис. 1, могут быть найдены также в разбрызге из напыленных слоев

дальше от разграничения (рис. 3 и 4). На рис. 5 показана переходная структура с кристаллизацией очень мелких частиц из почти аморфной матрицы, подобия структуре отжигаемых металлических стекол.

В напылении были определены все три модификации ZrO_2 , но моноклинная фаза (м) не была обнаружена в микрокристаллической области первого слоя.

Рис. 1. Плазменное покрытие $ZrSiO_4$ при разграничении с железным основанием:

а) трансмиссионная электронограмма части края разбрызга;

б) соответствующая дифракционная картина.

Рис. 2. Схематическое изображение разных структурных областей и вероятных направлений отвода тепла из разбрызга на рис. 1. Значение номеров приведено в русском резюме.

Рис. 3. Плазменное покрытие $ZrSiO_4$ в месте дальше от разграничения с основанием:

а) трансмиссионная электронограмма ядра разбрызга;

б) соответствующая дифракционная картина.

Рис. 4. Схематическое изображение разных структурных областей и вероятных направлений отвода тепла из разбрызга на рис. 3. Значение номеров приведено в русском резюме.

Рис. 5. а) Трансмиссионная электронограмма очень мелкой микрокристаллической области;

б) соответствующая дифракционная картина.

TRANSMISSION ELECTRON MICROSCOPE STUDY OF A PLASMA-SPRAYED ZIRCON COATING

Pavel Raus, Pavel Chráska

Institute of Plasma Physics, Czechoslovak Academy of Science, 182 11 Prague 8

The water stabilised plasma torch PAL 160-2 working in air was used for spray deposition of $ZrSiO_4$ powder on a steel substrate. The overall thickness of the coating, consisting of several layers of splats (solidified flattened droplets), was about 280 μm . Using the equipment and method described in [16] a thin foil from the "deposit/substrate" cross-section was prepared for TEM and SAD. Phase composition of the bulk deposit was determined by XRD.

A splat from the first layer on the substrate (Fig. 1) can be divided into several structural types (Fig. 2): microcrystalline regions of ZrO_2 with small grains 25—50 μm (1) and larger grains 50—100 nm (2); ZrO_2 grains arranged into bands separated by a glassy phase (3) and a crystalline residue of the splat (4) larger by several orders of magnitude. The type of the structure depends on the cooling rate which, in turn, strongly depends on the quality of the splat/substrate interface governing the heat transfer mechanism. The existence of an amorphous phase was proved by SAD and identified by XRD as SiO_2 and its largest amount was in the first deposited layer. Structural regions basically similar to those in Figs. 1, 2 can be found even in splats from a deposited layer farther from the interface (Figs. 3, 4). Fig. 5 represents a transient structure of microcrystals precipitated from an almost amorphous matrix resembling the structure of annealed metallic glasses.

All the three modifications of ZrO_2 were detected in the coating but the monoclinic phase (m) was not present in the microcrystalline region of the first layer.

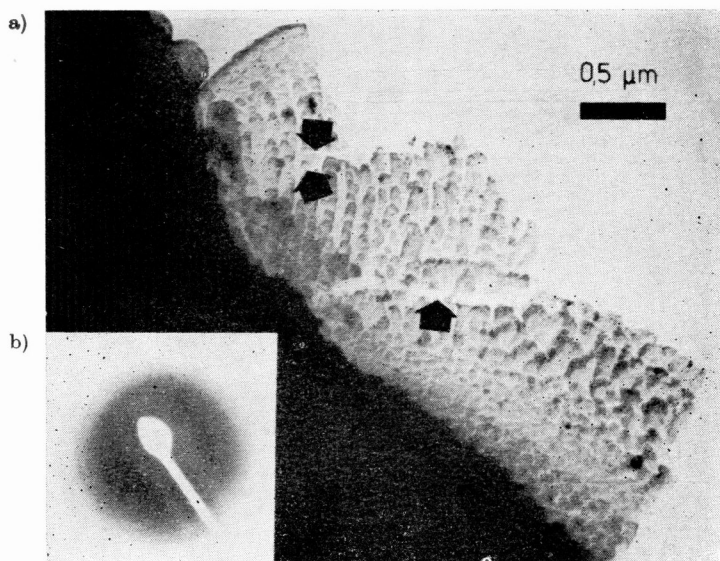
Fig. 1. Plasma-sprayed coating at the interface with Fe-substrate: a) TEM micrograph of the rim part of a splat; b) SADP of a).

Fig. 2. Schematic representation of various structural regions and probable directions of heat transfer in the splat from Fig. 1 (for meaning of numbers see the text of the English abstract).

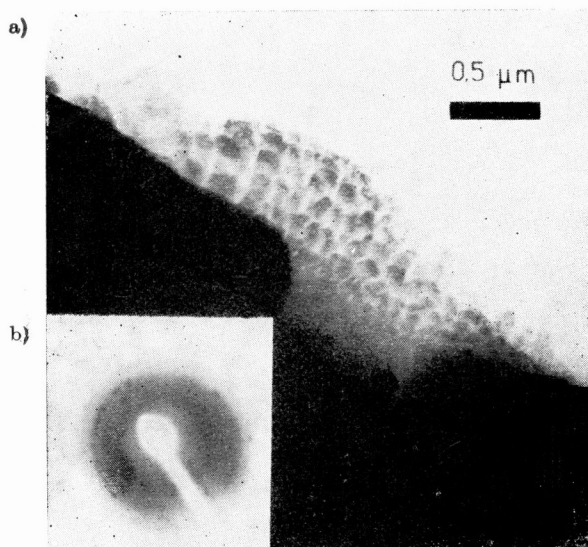
Fig. 3. Plasma-sprayed coating farther from the interface with Fe-substrate: a) TEM micrograph of the core section of one splat; b) SADP from a).

Fig. 4. Schematic representation of various structural regions and probable directions of heat transfer in the splat from Fig. 3 (for meaning of numbers see text of the English abstract).

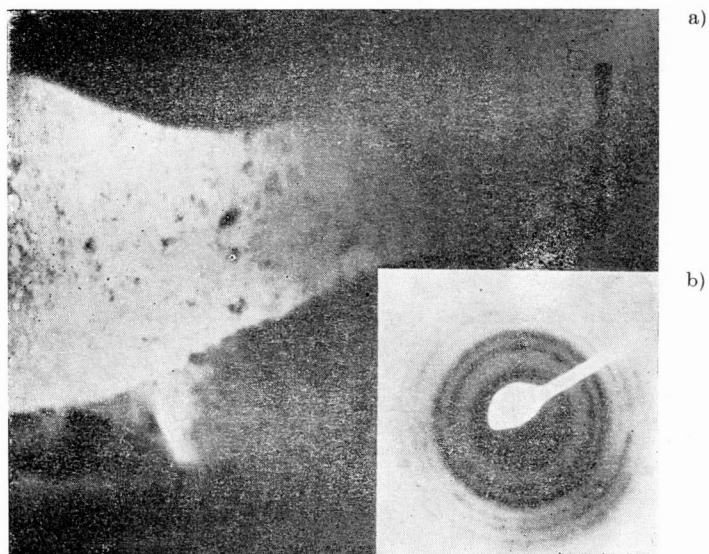
Fig. 5. a) TEM micrograph of the very fine microcrystalline regions; b) SADP of a).



Obr. 1. Plazmově nanesená vrstva u rozhraní s Fe podložkou: a) TEM snímek části okraje rozstříku, b) příslušný difrakční obrazec.



Obr. 3. Plazmově nanesená vrstva v místě dále od rozhraní s podložkou: a) TEM snímek jádra rozstříku, b) příslušný difrakční obrazec.



Obr. 5. a) TEM snímek velice jemné mikrokrytalické oblasti; b) příslušný difrakční obrazec.